



TITLE:

<論文>木材表面のプラスチック化

AUTHOR(S):

青木, 務; 則元, 京

---

CITATION:

青木, 務 ...[et al]. <論文>木材表面のプラスチック化. 木材研究・資料  
1986, 22: 66-77

ISSUE DATE:

1986-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/51516>

RIGHT:

## 木材表面のプラスチック化\*

青 木      務\*\*・則 元      京\*\*\*

### Plasticization of Wood Surface\*

Tsutomu AOKI\*\* and Misato NORIMOTO\*\*\*

(昭和61年8月4日受理)

Surface layer of wood specimen was converted into plastics through chemical modifications such as acylation with trifluoro acetic anhydride-higher aliphatic acids and benzylation with benzylchloride, and an observation of the plasticized layer by a scanning electron microscope as well as measurements of some physical properties of the chemically treated specimen were carried out.

The results were remarkably affected by wood species and thickness of the specimens. Good results were obtained on thick hardwood specimens. The treatments improved dimensional stability of wood without remarkable reduction of hygroscopicity. This effect was considered to result from many pinholes and small cracks existing in the plasticized layer which could not be detected by the naked eye. The chemically treated wood specimens had a low dielectric constant value compared with the untreated ones.

### 要 旨

ベンジル化あるいはアシル化反応により、木材の表面のみをプラスチック化を試み、走査電顕による表面観察と、2・3の物性測定を行った。

処理は、試片厚さおよび樹種に大きく依存した。厚い広葉樹試片で、良好な結果が得られた。処理木材は、吸湿性を示したが、寸法変化は少なかった。このことは、表面のプラスチック層に、肉眼では検知できない小さな穴や亀裂が多く存在することによると考えられた。また、処理木材は、無処理木材に比べて、低い誘電率の値を示した。

### 1. 緒 言

従来より、化粧効果、材面保護および特殊な性質の付与を目的として、塗装したり、薄単板、模様紙、合成樹脂あるいは金属板などをオーバーレイすることなどにより、木材の表面に加工が施されてきた。しか

\* 本報告は第32回日本木材学会大会(1982年4月, 福岡)において一部発表した。

\*\* 神戸大学教育学部 (Faculty of Education, Kobe University, Kobe)

\*\*\* 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

し、これらの加工により、例えば、木材の特性の一つである湿度調節能は低下し<sup>4)</sup>、内装材料としてこれらの加工材料を使用すると、結露が生じたり、カビが発生して、健康・衛生上、好ましくならざる状況を生み出す原因ともなっている。また、木材の触覚特性も優れた特性の一つであるが、各種材料についての触感性の検討より、アクリルラッカー塗装などのように触覚特性にあまり影響を与えないものと、単板あるいは塩化ビニル樹脂オーバーレイなどのように、これに大きく影響を与えるものがあることも知られている<sup>2)</sup>。視覚特性として、木材の素地は、木目と平行方向と垂直方向とで反射特性にかなり差があり、これが木材特有の光沢感を与える根拠とされているが、塗装により、木目の方向と反射特性とは無関係になる<sup>3)</sup>など、木材の表面特性は多かれ少なかれ影響を受ける。

筆者らは、木材のエステル化あるいはエーテル化反応により、木材をプラスチックに変換し得ることを明らかにしてきた<sup>4)</sup>。また、プラスチック化木材は、素材に比べて、吸湿性が小さく、絶縁性、断熱性、寸法安定性に優れており、他の汎用合成高分子と同程度の諸性質を保有していることも明らかにしてきた<sup>5,6)</sup>。

本報告では、素材とプラスチック化木材の両者の利点を生かす試みとして、木材の表面のみのプラスチック化を試み、得られたものの種々の性質を調べた。

## 2. 実 験

### 2.1 表面プラスチック化木材の作製

供試材として、主に、繊維方向が 40 mm、半径方向が 40 mm、接線方向が 3 mm のブナ材 (*Fagus crenata* BLUME) を用いた。また、樹種特性あるいは試片厚さの影響を検討するため、ヒノキ材 (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.), イチイ材 (*Taxus cuspidata* SIEB. et ZUCC.), ベイヒ材 (*Chamaecyparis lawsoniana* PARL.), シトカスプルス材 (*Picea sitchensis* CARR.), ミズナラ材 (*Quercus crispula* BLUME) およびカエデ材 (*Acer* sp.) も実験に供した。

図 1 は、木材の表面化学処理法の略図を示す。ベンジルエーテル化処理は、次の手順で行った。気乾木材を室温で約 40% の水酸化ナトリウム水溶液中に、0, 0.13, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 8 時間浸漬した後、110°C のベンジルククロライド溶液中で 0.13, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 時間エーテル化反応を行った。次に、処理試料を水で洗浄、乾燥後、温度 130~180°C 圧縮圧 3 kg/cm<sup>2</sup> で熱圧成形し、表面プラスチック化試料を作製した。なお、アルカリ処理 0 とは、無処理を示すのではなく、水酸化ナトリウム溶液中に一旦浸漬後、直ちにエーテル化反応処理を施したことを意味する。

脂肪酸エステル化処理は、次の手順で行った。気乾木材を 110°C で約 2 時間乾燥した後、それを 50°C で約 20 分間熟成した無水トリフルオロ酢酸と脂肪酸の混液中に浸漬し、0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5 時間反応を行った。次に、処理試料をメタノールで洗浄、約 1 日間メタノール中に放置後、乾燥し、続いて 140~180°C で熱圧することにより、表面プラスチック化試料を作製した。なお、無水トリフルオロ酢酸と用いた各種脂肪酸の混合比は、前者 25 ml に対して、アセチル化では酢酸 13 ml、プロピオニル化ではプロピオン酸 16 ml、ブチル化では酪酸 18 ml およびラウロイル化ではラウリン酸 44 g であった。

### 2.2 処理表面の観察

木材表面におけるプラスチック化の成否を検討するため、次の三つの方法で処理表面を観察した。まず、熱機械試験機を用い、荷重 5 g のもと排気下、部分圧縮法<sup>7)</sup>により処理試料表面の熱的变化を測定し、処理木粉より作製したプラスチック化木材の熱軟化挙動と比較検討した。次に、肉眼による観察と指触により、表面性を検討するとともに、実用性について考察した。最後に、走査型電子顕微鏡を用いて、表面プラスチック化木材の表面状態を横断面および水平面より観察した。

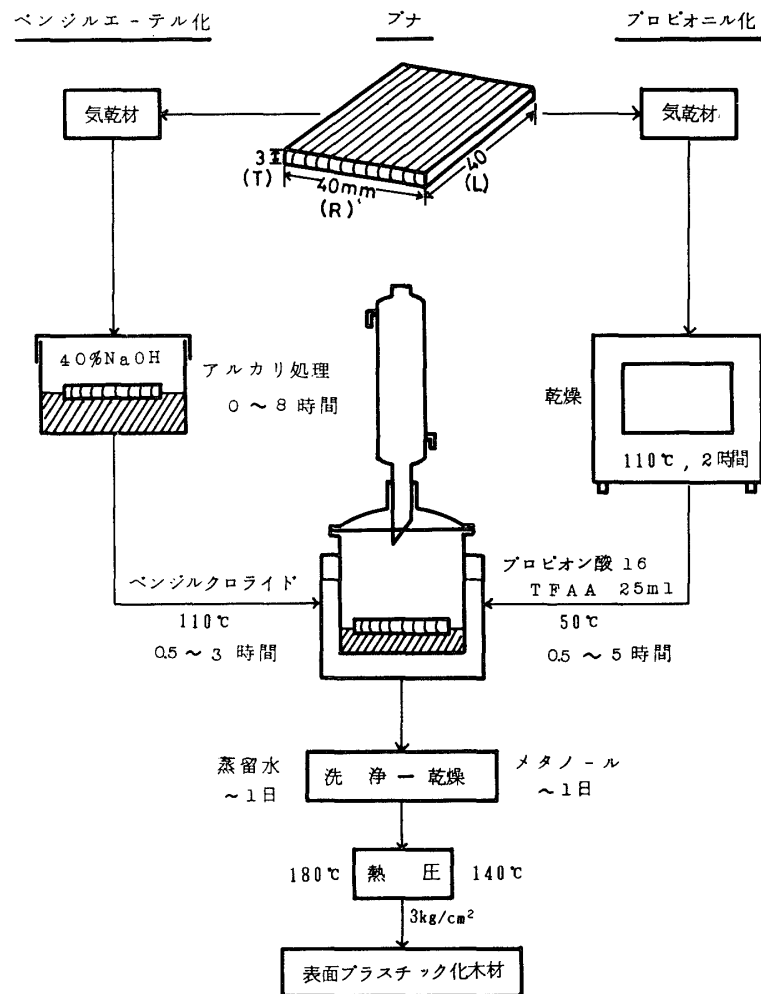


図1 表面プラスチック化木材の作製手順

### 2.3 表面プラスチック化木材の物性測定

表面プラスチック化木材を  $80^{\circ}\text{C}$  で約3日間減圧乾燥した後、重量および寸法を測定し、次に、 $20^{\circ}\text{C}$ 、65% R.H. の恒温恒湿室に約2週間放置して、比重、吸湿率および半径方向伸縮率を求めた。また、これと同時に、表面のブリネル硬さ、誘電率、誘電損失および湿度調節能についても測定した。最後に、プラスチック化した一面のみを残してパラフィンで被覆し、水中に約1時間浸漬して吸水率および接線方向伸縮率（厚さ膨潤率）を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 表面性の評価

#### a) 熱的評価

図2は、熱機械試験機を用いて、部分圧縮法で求めたベンジルエーテル化処理ブナ材（アルカリ処理1.5時間、エーテル化処理2時間）の熱的性質を示す。縦軸  $\Delta$  は試料の変形量を表し、0は試料高さに変化がないことを、0より上部は試片の膨張を、下部は収縮あるいは軟化を、また、 $\alpha$  は  $\Delta$ -温度  $T$  曲線の各温度における微分値を示す。無処理材では、 $200^{\circ}\text{C}$  付近まで熱膨張を示し、その後軟化あるいは分解等により

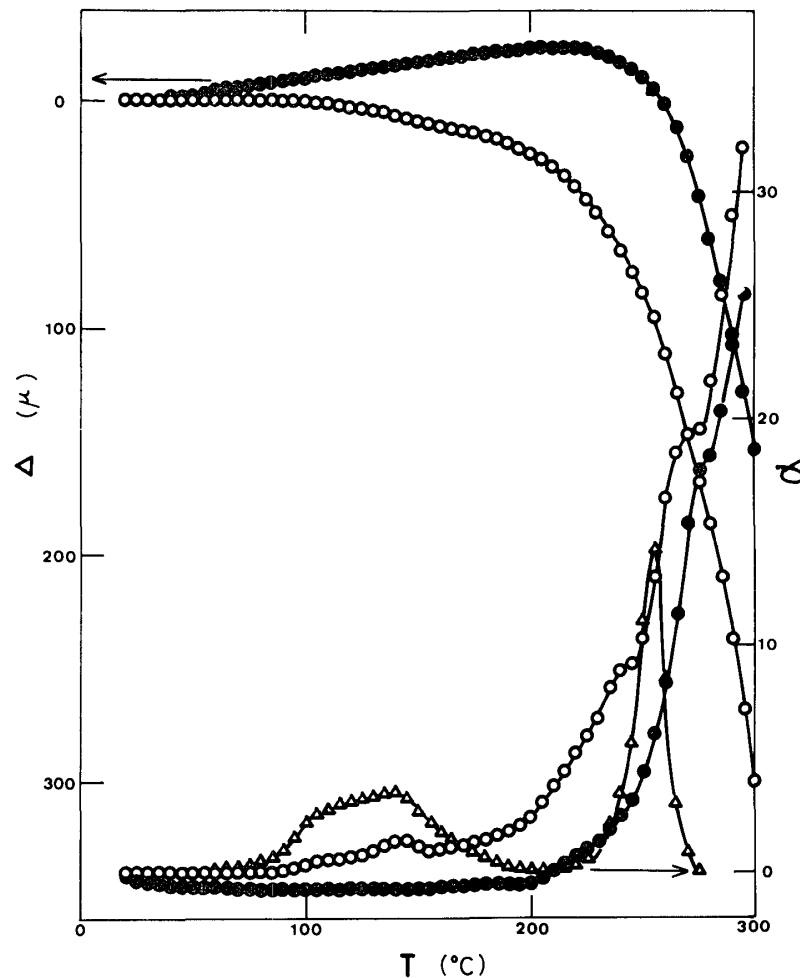


図2 表面プラスチック化木材，プラスチック化木材，無処理木材の熱的性質（●：無処理木材，○：表面プラスチック化木材，△：プラスチック化木材）

急激に熱収縮する。一方， $\alpha$ - $T$  図で表面プラスチック化木材は，90°C 付近から熱軟化を始め，115°C にショルダー，145°C に極大，245°C および 275°C にショルダーをもつ熱軟化挙動を示す。これら4個の極大およびショルダーのうち，低温側から3個は，図中に示すベンジルエーテル処理木粉より作製したプラスチック化木材の熱軟化挙動と同じ傾向を示す。このことは，木材表面がプラスチック化していることを示唆するものである。

#### b) 視・触感的評価

図3は，ベンジルエーテル処理表面プラスチック化ブナ材を視・触感的に観察した表面性の評価を，また，写真1は，その観察試料の一部を示す。アルカリ処理0分では，表面はプラスチック化されないが，エーテル処理時間が長くなるにつれて，わずかにプラスチック化ようになる。アルカリ処理30分程度では，エーテル処理を2時間行っても，一部分しかプラスチック化しない。最適条件は，アルカリ処理1～1.5時間およびエーテル処理1.5～3時間の組合わせである。この両者の組合わせにより，後述する諸物性に変化が生じる。また，アルカリ処理時間に比べて，エーテル処理時間が短いと，試片は黒くなり，アルカリ処理時間が長すぎると，板は年輪に沿って割れる。ブナ材の全面プラスチック化試料は，無処理材に比べて少し着色して薄い黄色となるが，木目および広放射組織がくっきりとあらわれ，ブナ特有の模様は無処

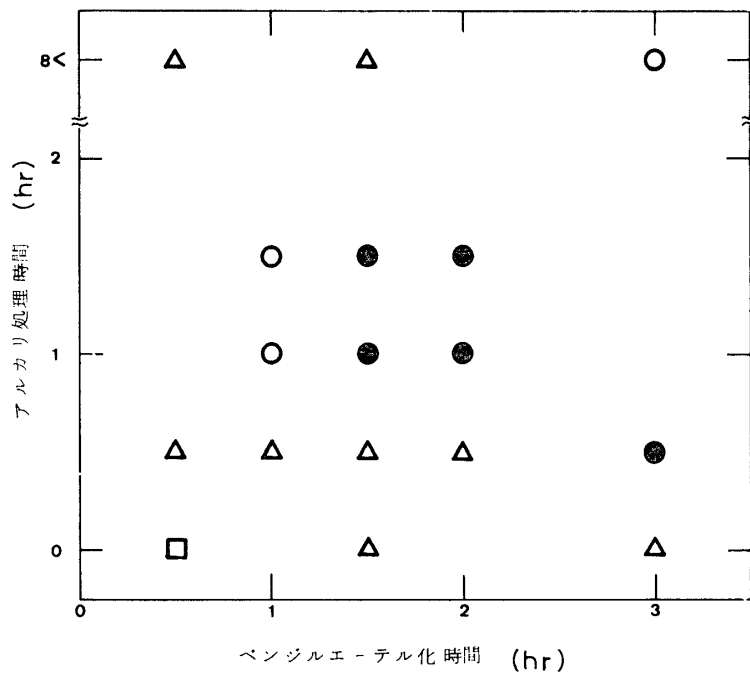


図3 ベンジルエーテル化処理材の表面性  
(□: プラスチック化しない, △: 一部プラスチック化,  
○: 全面プラスチック化, ●: 実用可能)

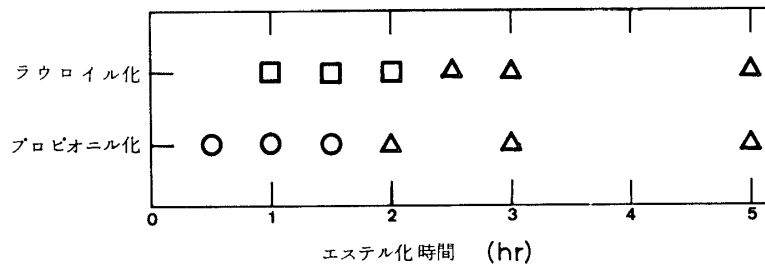


図4 脂肪酸エステル化処理材の表面性  
(□: プラスチック化しない, △: 一部プラスチック化,  
○: 全面プラスチック化)

理材以上に明確となる。

図4は、図3と同様に評価した脂肪酸エステル化処理表面プラスチック化ブナ材の表面性を、また、写真2は、その観察試料の一部を示す。プロピオニル化処理材の場合、処理時間が短い0.5～1.5時間の試料では、全表面が一見プラスチック化したように見える。しかし、それよりも処理時間が長くなると、表面から処理部分がはがれ、それとともに小さな割れが表面に生じる、最終的には一部分だけプラスチック化するとどまる。ラウロイル化処理材の場合、プロピオニル化処理材とは逆に、短時間では全くプラスチック化しない。また、長時間反応でも反応とともに反応層が表面から離脱するため、一部分だけプラスチック化するにすぎない。このプラスチック化部分も、手でこするとはがれる。

酢酸あるいは酪酸のように炭素数が少ない脂肪酸では、プロピオニル化処理とほぼ同じ傾向を示す。ただ、酢酸処理では、長時間処理によりコラプスを起し、写真に示すように寸法が小さくなる。厚寸法のま

までの処理材が得られるのは酪酸処理以上で、この酪酸処理の場合、5時間反応できれいな表面プラスチック化材が得られる。しかし、その表面は、木粉より作製したプラスチック化木材のそれと変わらず、表面層は褐色となり、素材の木目等の良さは失われる。

次に、ブナ材を用いた処理時間の検討より、最適条件と考えられるアルカリ処理1時間、エーテル化処理2時間の組合わせで、種々の樹種を処理し、表面プラスチック化木材の作製を試みた。その作製試料の一部を写真3に示す。この条件では、カエデ材のように比重の大きい広葉樹材では、ほぼブナ材と同じ表面状態となるが、ヒノキ材、イチイ材、シトカスプルス材等の針葉樹材では、アルカリ処理時間が長すぎるきらいがある。特に、シトカスプルス材は、処理により表面がささくれだってくる。これに薬品の浸透性に関係すると考えられ、木片を用いての表面処理では、各樹種に最適の処理条件を求める必要があるといえよう。なお、これらの処理で、木の表面はすべて薄い黄色となり、白木の良さあるいは素材そのもののもつ色の良さはなくなる。

処理コストの問題から、薬品量を少量にしかつ充分な反応を行うための試みとして、試料厚さ0.28mmのベイヒ材とミズナラ材の薄単板を用いて、上述と同様のベンジルエーテル化処理を行った結果、表面が完全にプラスチック化して、実用可能と考えられるものが得られたのは、すべて比重の大きいミズナラ材であった。この時の処理時間の組合わせは、アルカリ処理時間とベンジル処理時間とが1:0.5, 1:1, 1.5:1.5であったが、これに対して、ベイヒ材は1:1で行った時のみ表面が一部プラスチック化しただけで、他の処理時間の組合わせではプラスチック化しなかった。ミズナラ材の場合でも、前述の3mmブナ材の場合のような長時間の組合わせでは、試料は広放射組織の周囲で割れてばらばらになる。また、ベイヒ材の場合、アルカリ処理およびベンジルエーテル化処理の際、液中に数分間浸漬していると試料はカールしてきて、洗浄あるいは乾燥後熱圧する時、繊維方向に沿ってばらばらに離れ、原型のまま熱圧するのは不可能となる。そこで、このカールを防ぐため、処理時間を0.13:0.13, 0.25:0.25という短時間の組合わせにしてみたが、この場合は各処理時間としては短かすぎるようで、プラスチック化しない。このことから、樹種とともに、供試材の厚さの検討もある程度必要であるといえよう。

ベンジルエーテル化処理木粉よりプラスチック化木材を作製する場合、190~200℃程度の温度が適当であった<sup>5)</sup>。しかし、ブナ材の場合では、180℃程度の方が表面がうまくプラスチック化された。また、薄単板のミズナラ材では、180℃に温度を設定すると、時々、材料自体が破壊したり、こげたりすることもあった。そこで、140℃程度に温度を下げた熱圧すると、あまり問題なく表面プラスチック化木材が得られた。

### c) 走査型電顕による評価

写真4は、ベンジルエーテル化処理により、全表面がプラスチック化したと考えられるブナ材の走査型電顕写真を示す。横断面の観察結果から、プラスチック化されているのは表面から何細胞かで、次に、熱圧により変形した細胞が何細胞か続き、それ以後の細胞は変化していないことがわかる。

写真5は、プロピオニル化処理により、全表面がプラスチック化したと考えられる1.5時間処理ブナ材の走査型電顕写真を示す。この写真の横断面からもベンジルエーテル化処理材の場合と同様のことがいえるが、全表面がプラスチック化したと肉眼的に判断した0.5~1.5時間処理プロピオニル化材は、ベンジルエーテル化処理材に比して、プラスチック化層は非常に薄い。

一般に、走査型電顕で観察しても、木材に塗料を塗布した表面はなめらかである。表面プラスチック化木材は、塗膜表面には観察されないピンホールのな穴や亀裂が観察される。なお、これら表面プラスチック化木材の表面状態を例えていうと、ベンジルエーテル化処理材は、オイルテンパリング・ハードボードの表面と、また、プロピオニル化処理材は、紙をオーバーレイした木材の表面と似ている。いずれにせよ、手で触れた場合、どちらもなめらかであり、実用上は問題がないといえる。

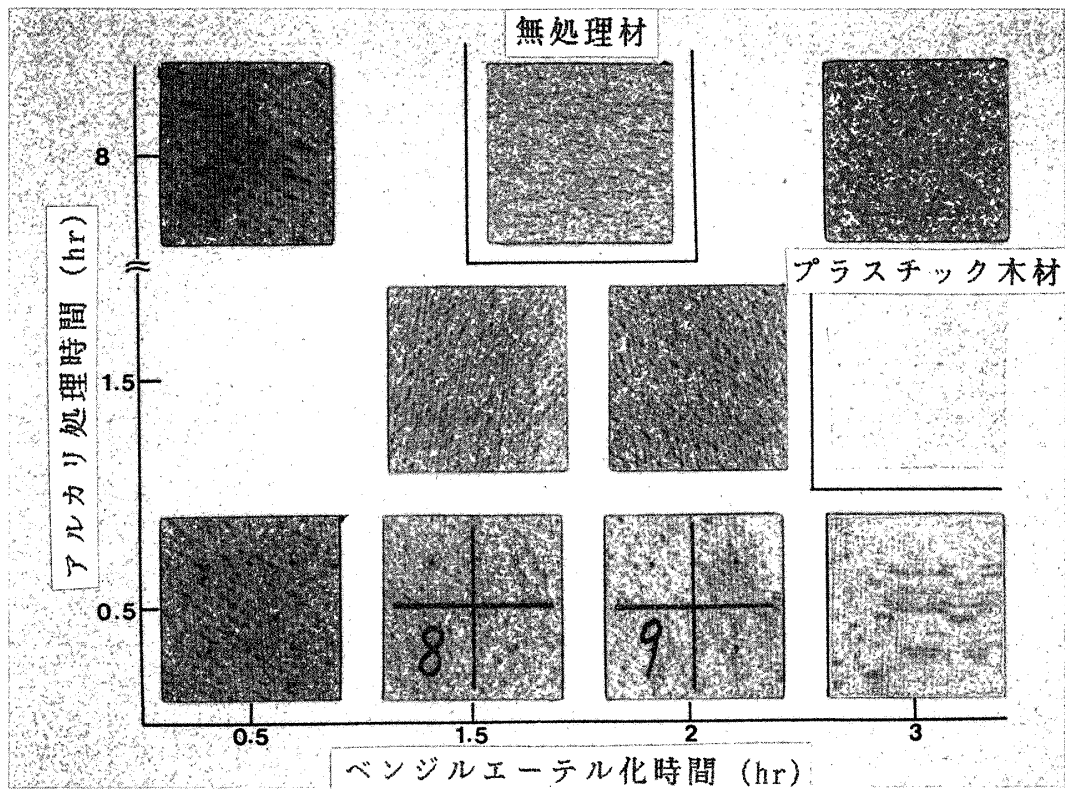


写真1 ベンジルエーテル化処理ブナ材

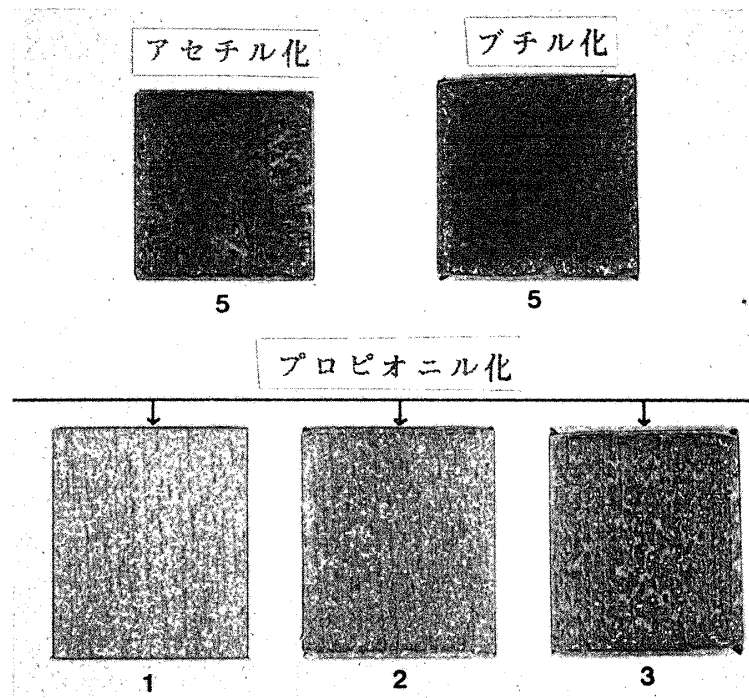


写真2 脂肪酸エステル化処理ブナ材  
(試料下の数字は処理時間を示す)



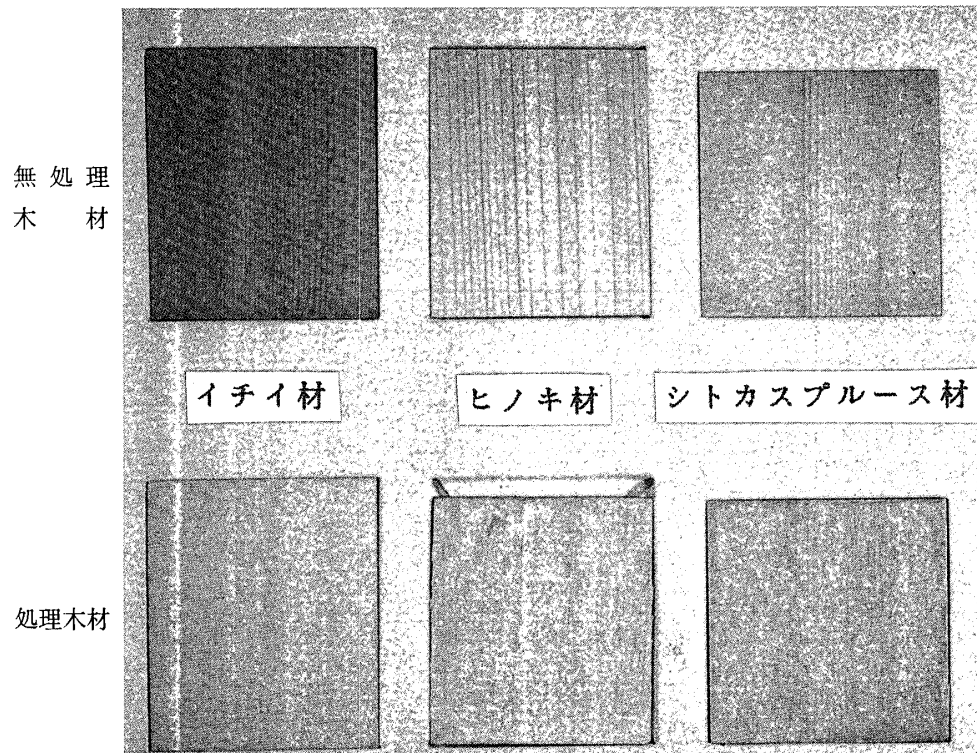


写真3 ベンジルエーテル処理針葉樹材

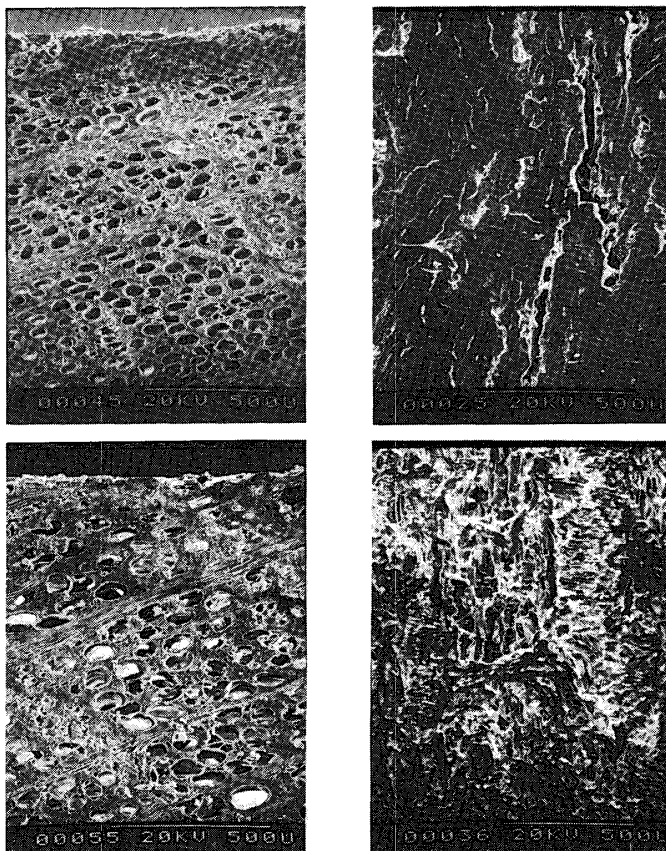


写真4 ベンジルエーテル処理ブナ材の走査型電顕写真  
(左図：横断面，右図：水平面)

写真5 プロピオニル処理ブナ材の走査型電顕写真  
(左図：横断面，右図：水平面)

### 3.2 表面プラスチック化木材の物性

#### a) 寸法安定性

図5は、ベンジルエーテル化処理材の半径方向の伸縮率  $\beta_R$  と吸湿率  $\phi$  の関係を示す。ここで、 $\square$ は

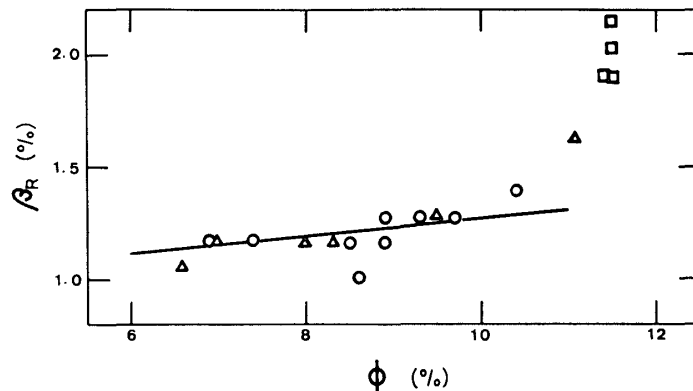


図5 ベンジルエーテル化処理材の半径方向伸縮率  $\beta_R$  と吸湿率  $\phi$  の関係  
( $\square$ : 無処理材,  $\triangle$ : 一部プラスチック化,  $\circ$ : 全面プラスチック化)

無処理材を、 $\triangle$ は一部分プラスチック化材を、 $\circ$ は全面プラスチック化材を示す。吸湿率は、表面のプラスチック化の状態によらず、ベンジルエーテル化処理により、水酸基がベンジル基と置換した量だけ吸湿率が低下すると考えられる。一方、半径方向の伸縮率は、吸湿率によらずほぼ一定の膨潤率を示し、その変化は無処理材の約半となる。すなわち、ベンジルエーテル化処理した表面プラスチック化材の特徴は、置換量に応じた吸湿性を示すが、寸法変化は一様に少ない点にある。

図6は、ベンジルエーテル化処理材の接線方向伸縮率  $\beta_T$  と吸水率の  $\phi_w$  の関係を示す。このように、吸水実験を行うと、無処理、一部プラスチック化、全面プラスチック化材の差異が明確となる。すなわち、吸湿率の場合とは異なり、吸水率の減少とともに膨潤率も減少し、表面のプラスチック化がうまくいっ

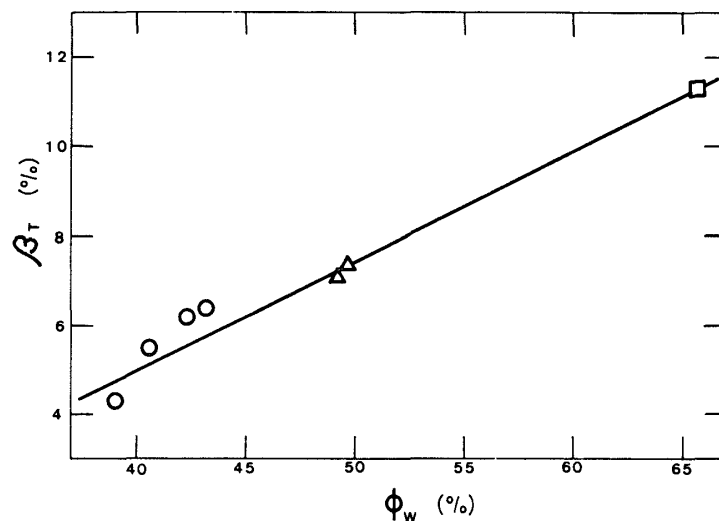


図6 ベンジルエーテル化処理材の伸縮率  $\beta_T$  と吸水率  $\phi_w$  の関係  
( $\square$ : 無処理材,  $\triangle$ : 一部プラスチック化,  $\circ$ : 全面プラスチック化)

ているものほど吸水率，膨潤率がともに小さくなる。なお，吸湿と吸水とで伸縮率が異なる傾向を示したのは，測定した寸法の方に起因する。すなわち，吸湿の場合，表面プラスチック化されて拘束された方向の

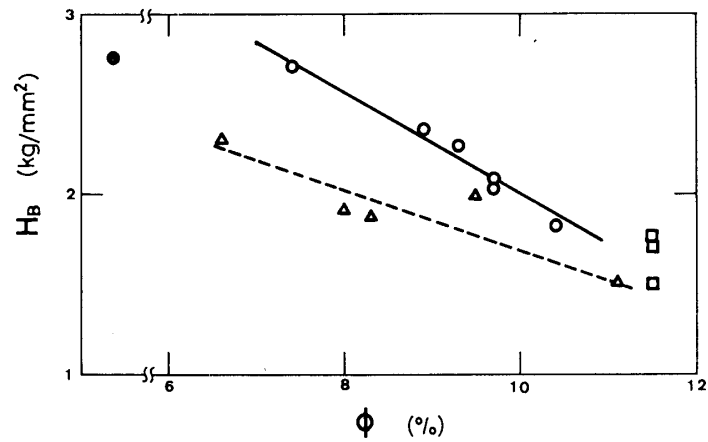


図7 ベンジルエーテル化処理材の表面硬さ  $H_B$  と吸湿率  $\phi$  の関係 (□：無処理材，△：一部プラスチック化，○：全面プラスチック化，●：プラスチック化木材)

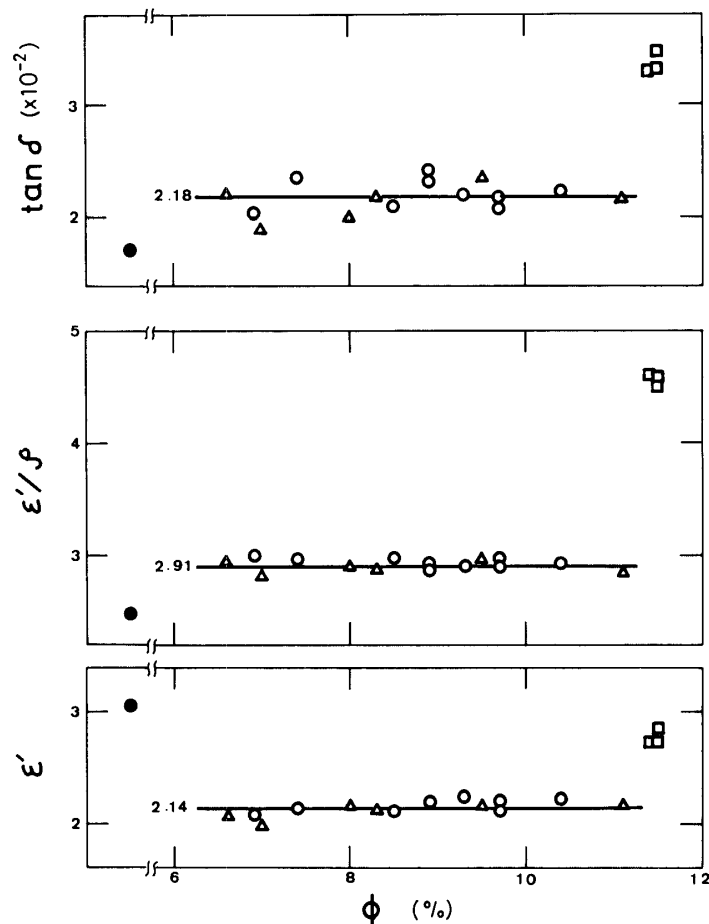


図8 ベンジルエーテル化処理材の誘電率  $\epsilon'$ ， $\epsilon'/\rho$  (比重)， $\tan \delta$  と吸湿率  $\phi$  の関係 (□：無処理材，△：一部プラスチック化，○：全面プラスチック化，●：プラスチック化木材)

変化を測定したのに対して、吸水の場合は、厚さ方向の測定ゆえ、表面の拘束の効果があまり顕著でないことを示している。

プラスチック自体は非吸湿性であるのに<sup>5)</sup>、表面がプラスチック化した木材では、ある程度吸湿性を示しかつ寸法安定性があるのはなぜだろうか、写真4に示すように、表面プラスチック化木材の表面には、ピンホール的な穴や亀裂が多数存在し、プラスチック化層以外は無処理材と同様であるため、この亀裂等からの水分子の出入が可能であるための結果として、吸湿性を示すと考えられる。ただ、表面はプラスチック化しているため、変形がおさえられ、寸法的にもある程度安定であると推察される。

#### b) 表面硬さ

図7は、ベンジルエーテル化処理ブナ材のブリネル硬さ  $H_B$  と吸湿率  $\phi$  の関係を示す。この図でも、一部プラスチック化材と全面プラスチック化材とで明確な差異が認められた。すなわち、表面が完全にプラスチック化されているほど試料表面は硬いことを示す。なお、図中の黒丸はベンジルエーテル化処理プラスチック化材の値を示す。

#### c) 電気的性質

図8は、ベンジルエーテル化処理ブナ材の誘電率  $\epsilon'$ 、誘電損失  $\tan \delta$  と吸湿率  $\phi$  の関係を示す。木材は

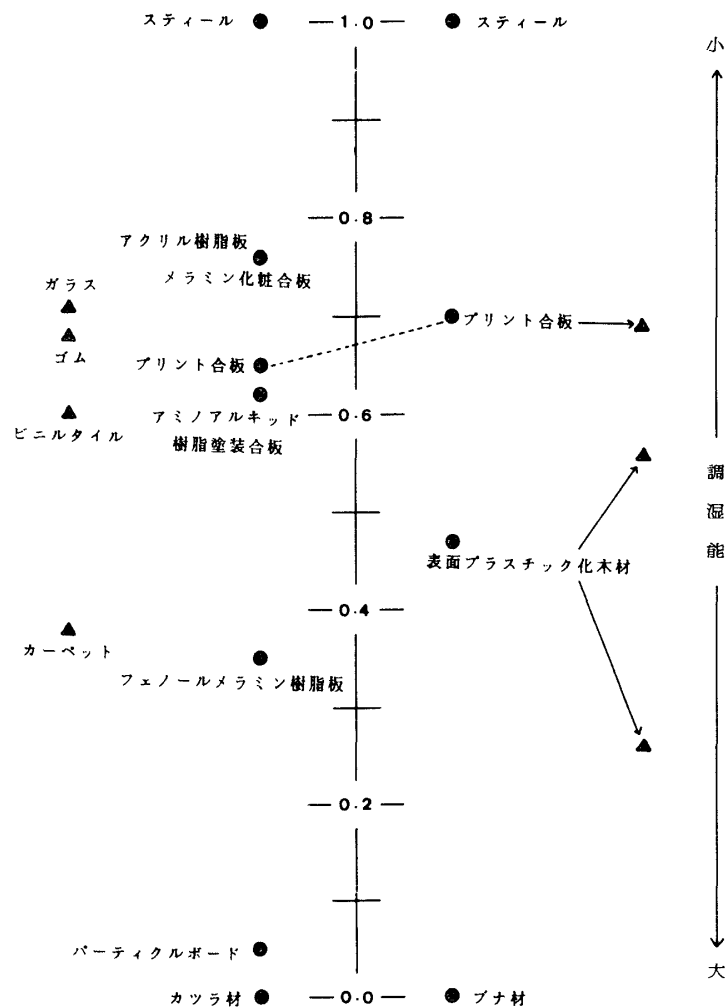


図9 各種材料の湿度調節能の比較

吸湿すると誘電率は増加する。しかし、表面プラスチック化木材の場合、吸湿率に関係なく、ほとんど一定値2.14を示し、□で示した無処理ブナ材の2.72および●で示したプラスチック化木材の3.14に比べて値が小さく、絶縁性が増すことがわかる。

#### d) 湿度調節能

図9は、各種材料の湿度調節能を示す。これは、各種材料の湿度調節を以前の実験<sup>1)</sup>と同様の方法で求めブナ無処理材の値を0、調湿能がほとんどないスチールの値を1として、他の表面処理材の調湿能を相対的に示したもので、例えば、プリント合板は0.70、表面プラスチック化木材は0.47で、表面処理により湿度調節能は低下する。しかし、市販の表面加工材に比べて調湿能はまだいくぶんよい。ただ、作製条件により、ばらつきが大きいため、明確な処理法の確立が必要と考えられる。

### 謝 辞

本研究を遂行するに当り、化学反応実験に対して御指導下さいました京都大学農学部林産工学科白石信夫教授、走査型電子顕微鏡写真を撮影して下さいました京都大学木材研究所防腐防虫施設今村祐嗣助手に対しまして深く感謝いたします。また、薄単板処理実験の手助けをして下さいました神戸大学教育学部技術科橋本友明氏に心から御礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 牧 福美, 則元 京, 青木 務, 山田 正: 木材工業, **36**, 476 (1981)
- 2) 青木 務, 井上裕二: 第36回日本木材学会大会要旨集, 234 (1986)
- 3) 山田 正編: 木材の居住性, 昭和60年度科学研究費報告書, 3 (1986)
- 4) F. FNAKOSHI, N. SHIRAISHI, M. NORIMOTO, T. AOKI, S. HAYASHI and T. YOKOTA: *Holzforschung*, **33**, 159 (1979)
- 5) 青木 務: 第11回木材の化学加工研究会シンポジウム要旨集, 7 (1981)
- 6) 則元 京, 師岡淳郎, 青木 務, 白石信夫, 山田 正, 田中文男: 木材研究・資料, No. 17, 181 (1983)
- 7) 青木 務: 真空理工ジャーナル, **11**, 25 (1982)